



# 二次元量子スピン系 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ における熱伝導の研究

著者	大野 真澄
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第17197号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00096964">http://hdl.handle.net/10097/00096964</a>

おお の ま す み  
氏 名 大 野 真 澄  
研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻  
学 位 論 文 題 目 二次元量子スピン系  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  における熱伝導の研究  
論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 小池 洋二 東北大学教授 佐久間昭正  
東北大学教授 宮崎 譲 東北大学准教授 土浦 宏紀  
東北大学助教 川股 隆行

## 論文内容要約

一般的に絶縁体の熱伝導率は室温付近では大きくないため、電気的絶縁性を必要とする箇所で利用できる新しい高熱伝導材料が望まれている。熱を運ぶキャリアとしては、フォノンと伝導電子がよく知られているが、最近では、電気絶縁体である低次元量子スピン系の物質における磁気励起子も熱キャリアとして大きな熱を運ぶことが明らかになり、それを利用した絶縁性高熱伝導材料としての応用が期待されている。この磁気励起子による熱伝導、所謂スピンによる熱伝導 $\kappa_{\text{spin}}$ の研究は、1次元量子スピン系の物質で多く行われており、2次元量子スピン系の物質での研究は少ない。これまでの研究で最も大きな $\kappa_{\text{spin}}$ が観測された2次元量子スピン系の物質は $\text{CuO}_2$ 面を有する銅酸化物高温超伝導体の母物質 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ であり、 $\sim 300\text{ K}$ で最大値 $\sim 10\text{ W/Km}$ を示す $\kappa_{\text{spin}}$ が観測されている。一方、1次元量子スピン系の物質においては、例えば $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ において、 $\sim 60\text{ K}$ で最大値 $\sim 100\text{ W/Km}$ を示す $\kappa_{\text{spin}}$ が観測されており、両者の最隣接スピン間の交換相互作用 $J$ は $\sim 1500\text{ K}$ とほぼ同程度であるが、 $\kappa_{\text{spin}}$ の最大値と最大値を示す温度が大きく異なっている。しかし、2次元量子スピン系の物質は、 $\kappa_{\text{spin}}$ が最大値を示す温度が室温付近にあるため、室温付近で使用可能な高熱伝導材料として非常に魅力的である。そのような材料を開発するためには、様々な2次元量子スピン系の物質における $\kappa_{\text{spin}}$ の研究を行い、 $\kappa_{\text{spin}}$ を向上させるための知見を得る必要がある。そこで、本研究では、2次元量子スピン系物質の一つ、 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ に着目した。この物質は、2種類のサイト $\text{Cu}_\text{A}$ と $\text{Cu}_\text{B}$ からなる $\text{Cu}_3\text{O}_4$ 面と呼ばれる2次元面を有している。図1に示すように、この $\text{Cu}_3\text{O}_4$ 面は、 $\text{Cu}_\text{A}$ と $\text{O}$ によって形成された $\text{CuO}_2$ 面の隙間に $\text{Cu}_\text{B}$ が配置された構造になっており、 $S = 1/2$ の $\text{Cu}^{2+}$ スピンが2次元ネットワークを形成している。したがって、銅酸化物高温超伝導体の母物質と同様の $\text{CuO}_2$ 面を含むため、大きな $\kappa_{\text{spin}}$ を持つことが期待できる。しかし、 $\text{Cu}_3\text{O}_4$ 面は $\text{CuO}_2$ 面と異なり、 $\text{Cu}_\text{A}^{2+}$ スピンと $\text{Cu}_\text{B}^{2+}$ スピンの間にはフラストレーションがある。フラストレートスピン系の物質における $\kappa_{\text{spin}}$ は、 $J$ の大きさから経験的に予想される低次元量子スピン系物質における $\kappa_{\text{spin}}$ に比べて小さくなる傾向があるため、 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ においてもスピンプ

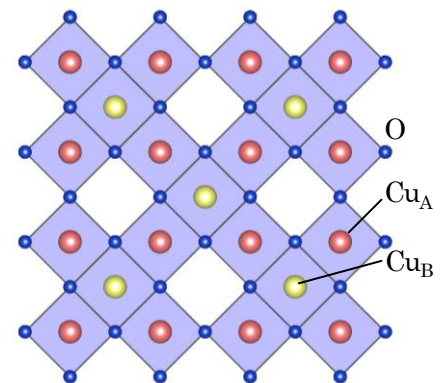


図 1.  $c$ 軸方向から見た時の  $\text{Cu}_3\text{O}_4$  面の結晶構造。

ラストレーションの影響を受けて $\kappa_{\text{spin}}$ が小さくなることも考えられる．そこで，本研究では， $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ において $\kappa_{\text{spin}}$ を観測することを第1の目的とし，2次元量子スピン系における $\kappa_{\text{spin}}$ を向上させるための指針を得ることを第2の目的とした．そのために， $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ の大型単結晶と，さらにCuサイトを不純物で部分置換した $\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Pd, Co, Ni; } x = 0.03$ ) の大型単結晶を育成し，それぞれの熱伝導率を測定した．

$\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Pd, Co, Ni; } x = 0, 0.03$ ) 単結晶は浮遊帯域熔融法 (FZ法) で育成した．育成した単結晶試料については，背面ラウエ写真と粉末X線回折によって試料評価を行い，単相で高品質の単結晶であることを確認した．また，ICP-MSの結果から，不純物はほぼ仕込み値通り置換されていることが分かった．磁化の結果から， $\text{Cu}_\text{A}$ サイトのスピンの反強磁性転移する温度 $T_{\text{N2}}$ は， $x = 0$ における $\sim 336$  Kから，Pd, Ni置換によって低下し，Co置換によって上昇することが分かった．また， $\text{Cu}_\text{B}$ サイトのスピンの反強磁性転移する温度 $T_{\text{N1}}$ は， $x = 0$ における $\sim 34$  Kから，Pd, Ni置換によって低下し，Co置換では変化がないことが分かった．この結果により，PdとNiは $\text{Cu}_\text{A}$ と $\text{Cu}_\text{B}$ の両サイトに置換され，Coは $\text{Cu}_\text{A}$ サイトにのみ置換されていることが分かった．

図2に， $\text{Cu}_3\text{O}_4$ 面に垂直な $[001]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[001]}$ と $\text{Cu}_3\text{O}_4$ 面に平行な $[110]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ の温度依存性の結果を示す．磁気相関が弱い $[001]$ 方向の $\kappa_{[001]}$ の温度依存性は，フォノンによる熱伝導 $\kappa_{\text{phonon}}$ の典型的なモデルであるデバイモデルによってよく表すことができた．一方，磁気相関が強い $[110]$ 方向の $\kappa_{[110]}$ の温度依存性は，25 K付近にシャープなピークと310 K付近にブロードなピークを示した．この振る舞いはデバイモデルでは説明できず，310 Kをピークとした $\kappa_{\text{spin}}$ が70 K以上の温度で存在する可能性が高いことが分かった．ここで，デバイモデルを用いた解析で得られたパラメータの値は， $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ が $(001)$ 面で劈開性が強いこと，また， $[001]$ 方向のブリルアンゾーンが $[110]$ 方向よりも小さいこととよく対応する．つまり， $\kappa_{[110]}$ における $\kappa_{\text{phonon}}$ もデバイモデルでよく表現できることが分かった．

図3に， $\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Pd, Ni, Co; } x = 0, 0.03$ ) における $\kappa_{[110]}$ の温度依存性を示す．PdとNiの置換によって， $\kappa_{[110]}$ は全体的に抑制された．一方，Coの置換によって， $\kappa_{[110]}$ における25 Kのピークはほとんど抑制されず，310 K付近のピークのみ強く抑制された．これらの $\kappa_{[110]}$ に対し，デバイモデルによるフィッティングを行うと，高温に $\kappa_{\text{phonon}}$ では説明できない寄与があることが分かった．これは $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ と同様に $\kappa_{\text{spin}}$ の寄与であると考えられる．

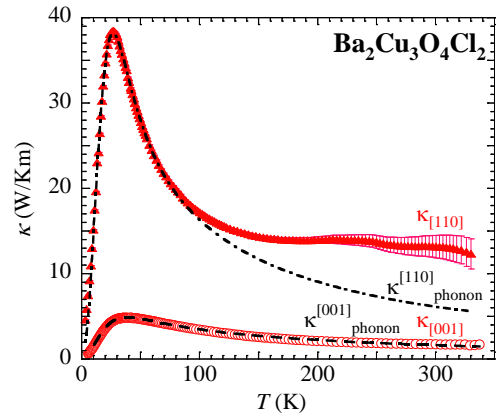


図 2.  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  における $[110]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ と $[001]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[001]}$ の温度依存性．破線と一点鎖線は，それぞれデバイモデルから見積もった $\kappa_{[001]}$ と $\kappa_{[110]}$ におけるフォノンによる熱伝導 $\kappa_{\text{phonon}}$ の寄与．

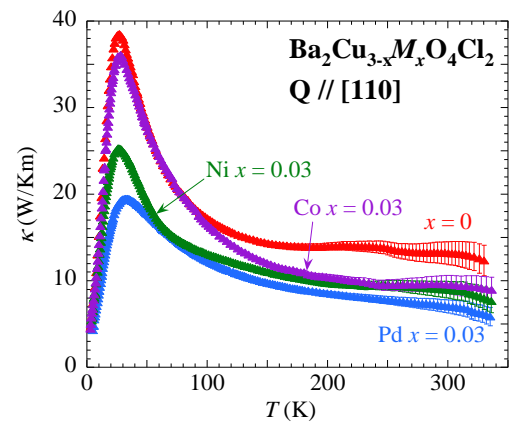


図 3.  $\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Pd, Ni, Co; } x = 0, 0.03$ ) における $[110]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ の温度依存性．Qは熱流を表す．

図4に、 $\kappa_{[110]}$  からデバイモデルで見積もった $\kappa_{\text{phonon}}$  を差し引いて見積もった $\kappa_{\text{spin}}$ を示す。これを見ると、 $\kappa_{\text{spin}}$ は、Co, Ni置換よりもPd置換によって強く抑制されることが分かった。これは、非磁性イオンである $\text{Pd}^{2+}$ はスピンネットワークを分断するので $\kappa_{\text{spin}}$ が強く抑制され、磁性イオンである $\text{Co}^{2+}$ と $\text{Ni}^{2+}$ はスピンネットワークを完全には分断しないので $\kappa_{\text{spin}}$ の抑制は大きくないためと考えられる。したがって、 $\kappa_{[110]}$ において70 K以上で現れた室温付近にピークを持つ熱伝導の寄与は $\kappa_{\text{spin}}$ によるものであると結論した。この $\kappa_{\text{spin}}$ の大きさは310 Kで最大となり、その大きさは $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$

において $\sim 7 \text{ W/Km}$ と見積もられた。この値は上記の $\text{La}_2\text{CuO}_4$ における値より少し小さいが、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と同様に銅酸化物高温超伝導体の母物質である $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ における値とほぼ等しい。つまり、 $S=1/2$ の $\text{Cu}_A^{2+}$ スピンからなる $\text{CuO}_2$ 面が、銅酸化物高温超伝導体の母物質と同様に室温付近で大きな $\kappa_{\text{spin}}$ を出していると結論した。このことは、 $\text{Cu}_3\text{O}_4$ 面における $\text{Cu}_A^{2+}$ スピンと $\text{Cu}_B^{2+}$ スピンの間のフラストレーションは $\kappa_{\text{spin}}$ に影響しないことを示している。

得られた $\kappa_{\text{spin}}$ から、フィッティングによって磁気励起子の平均自由行程 $l_{\text{spin}}$ の最大値を見積もった。その結果、不純物を置換することによって、 $l_{\text{spin}}$ が減少し、特に非磁性イオンである $\text{Pd}^{2+}$ の置換によって著しく減少していることが分かった。これは、Cuサイトに不純物が置換されたことによって、磁気励起子の不純物による散乱が著しく増加したためであると考えられる。つまり、 $l_{\text{spin}}$ の最大値は磁気励起子-不純物散乱によって決まっていることが分かった。したがって、不純物を減らすことによって、2次元量子スピン系物質の $\kappa_{\text{spin}}$ はさらに向上する可能性がある」と結論した。

以上のように、 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ の $\kappa_{[110]}$ において、70 K以上の高温に310 Kで最大値 $\sim 7 \text{ W/Km}$ を示す大きな $\kappa_{\text{spin}}$ を初めて観測した。この $\kappa_{\text{spin}}$ の大きさは銅酸化物高温超伝導体の母物質の $\kappa_{\text{spin}}$ と同程度であることから、 $\text{Cu}_3\text{O}_4$ 面内の $\text{Cu}_A$ が形成する $\text{CuO}_2$ 面が大きな $\kappa_{\text{spin}}$ に寄与し、 $\text{Cu}_A^{2+}$ スピンと $\text{Cu}_B^{2+}$ スピンの間のフラストレーションは $\kappa_{\text{spin}}$ に影響しないと結論した。また、2次元量子スピン系物質における $\kappa_{\text{spin}}$ が室温付近で最大値を持つ原因は、磁気励起子-不純物散乱が大きいために室温付近で $l_{\text{spin}}$ が頭打ちになっているためであると結論した。したがって、2次元量子スピン系の物質においても、高純度の原料で単結晶育成することや、アニールを行い、欠陥を減らすこと等によって $l_{\text{spin}}$ を伸ばし、 $\kappa_{\text{spin}}$ をさらに大きくできる可能性がある。

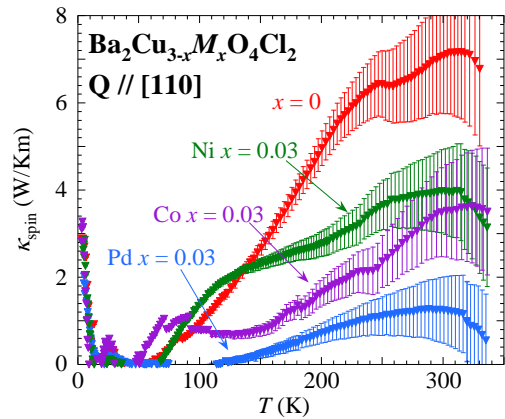


図4. 各 $\kappa_{[110]}$ から $\kappa_{\text{phonon}}$ を差し引いた熱伝導率 $\kappa_{\text{spin}}$ の温度依存性。Qは熱流を表す。